

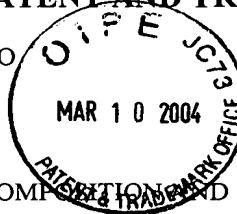
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masayoshi MATSUMOTO

SERIAL NO: 10/697,118

FILED: October 31, 2003

FOR: PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND SHEET



GAU: 1753

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-077107	March 20, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日
Date of Application:

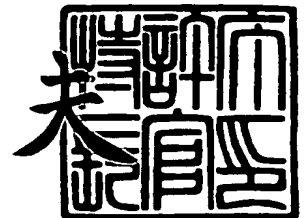
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 1 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 7 1 0 7]

出 願 人 東 洋 イ ン キ 製 造 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 0 6 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00097

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J133/06

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内

 【氏名】 松本 真芳

【特許出願人】

 【識別番号】 000222118

 【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社

 【代表者】 佐久間 国雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015059

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粘着剤組成物および粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が1から14である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、環状エーテル基をもつエチレン性単量体0.2から1.8phr、重合性不飽和カルボン酸4から8phr、および上記以外の共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合させてなる重量平均分子量30万以上のアクリル重合体からなることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 環状エーテル基が、グリシジル基、オキセタン基または脂環式エポキシ基である請求項1記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 重合性不飽和カルボン酸がアクリル酸である請求項1または2記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 更に、ベンゾトリアゾール系化合物、アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、ポリフェノール系化合物またはアルキルフェノール系化合物から選ばれる保存安定剤を含む請求項1ないし3いずれかの粘着剤組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4いずれか記載の粘着剤組成物と溶剤とからなる粘着剤組成物。

【請求項6】 請求項5記載の粘着剤組成物を塗工、乾燥してなる粘着シート。

【請求項7】 乾燥温度が100℃～150℃で製造された請求項6記載の粘着シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘着剤溶液中に架橋システムをもち塗工乾燥時に架橋する粘着剤であって、なおかつ保存安定性と凝集力のバランスが改善された粘着剤組成物および粘着シートならびにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

溶剤型粘着剤は、その分子量が比較的小さいため、そのまま塗工、有機溶媒を乾燥して使用したのでは、分子間の凝集力が不足し、所望の物性、（保持力、耐熱性、糊はみ出し試験の結果等）は得られない。そのため架橋剤として、多官能のイソシアネート、エポキシ化合物等が使われてきた。これらの硬化剤は粘着剤が塗工される直前に、投入されるものであり、その粘着剤は2液型と言われる。しかしながら、硬化剤を混合する場合、分量を間違える可能性があることと、間違った場合直接検証することが難しく、投入後の使用可能時間（ポットライフ）が数時間であるため作業性に難がある。また、反応性に富んだイソシアネートを作業者が秤量するため、安全性の観点からも1液型のほうがより好ましい。

【0003】

一方、1液型の粘着剤においては、上記架橋系あるいは塗料等で用いられている架橋系をそのまま応用すればよいと考えられるが、粘着剤分野において用いられるポリマーの分子量が大きいため、そのまま架橋剤を投入したのでは保存安定性（シェルフライフ）に問題があり、長期保存においてゲル化してしまう。つまりポリマー鎖の長さから、一部が架橋しても分子量の増大効果が大きく、粘度の増大が激しい。

【0004】

保存安定性のある一液型の粘着剤としては、アルコール系溶剤等でブロックされた錯化合物であるアルミ、チタンキレート架橋剤を内包したものが知られているが、溶剤選択の限定や、凝集力不足等の問題があった。

【0005】

架橋剤としてメチルエチルケトンオキシム等でブロックされたブロックイソシアネートも知られているが、シェルフライフと反応性を両立させるには、極端な高温での塗工、乾燥が必要となる。つまり、解ブロック温度が低いものは反応性が高いかわりに常温でも反応してしまい、シェルフライフが短い。解ブロック温度が高いものはシェルフライフが長い、塗工乾燥時の温度を極端に高温にする必要があった。

【0006】

特許文献1には、ベンゾトリアゾール系およびヒンダードアミン系UV吸収剤を

含有し、またグリシジルメタクリレートを含むアクリル重合体を含む粘着剤が記載されている。

【 0 0 0 7 】

特許文献2には、プライマー組成物にベンゾトリアゾール系化合物、グリシジルメタクリレートを含むアクリル重合体を含む粘着剤が記載されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら特許文献1は、環状エーテル基とカルボキシル基を必須成分とするものではない。また発明の目的自体が耐光性の向上であり、粘着剤を成り立たせるに重要な塗液のシェルフライフについては記載されていない。

【 0 0 0 9 】

また、特許文献2は低分子量のプライマー組成物であって粘着剤としての機能ははたせず、分子量が高いゆえにゲル化しやすい粘着剤の保存安定性の問題を解決する技術の提示には至っていない。

【 0 0 1 0 】

以上のように、比較的分子量の大きいアクリル重合体を用いる粘着剤は、保存安定性を実用的なレベルで向上させる技術は知られていなかった。

【特許文献1】 特開平 1 0 - 2 7 9 9 0 1 号公報

【特許文献2】 特開平 3 - 6 2 8 2 号公報

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明は粘着シートとなったときの凝集力向上成分である架橋成分を含みながら、溶剤一液型粘着剤の保存安定性を改善することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルキル基の炭素数が1から14である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、環状エーテル基をもつエチレン性単量体0.2から1.8phr、重合性不飽和カルボン酸4から8phr、および上記以外の共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合させてなる重量平均分子量30万以上のアクリル重合体からなることを特徴とする粘着剤組成物である。

【0013】

更に本発明は、環状エーテル基が、グリシジル基、オキセタン基、または脂環式エポキシ基である上記粘着剤組成物である。

【0014】

更に本発明は、重合性不飽和カルボン酸がアクリル酸である上記粘着剤組成物である。

【0015】

更に本発明は、ベンゾトリアゾール系化合物、アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、ポリフェノール系化合物、またはアルキルフェノール系化合物から選ばれる保存安定剤を含む上記粘着剤組成物である。

【0016】

更に本発明は、上記粘着剤組成物と溶剤とからなる粘着剤組成物である。

【0017】

更に本発明は、上記粘着剤組成物を塗工、乾燥してなる粘着シートである。

【0018】

更に本発明は、乾燥温度が100℃～150℃で製造された上記粘着シートの製造方法である。

【発明の実施の形態】

【0019】

本発明に使用するアルキル基の炭素数が1から14であるラジカル重合可能な（メタ）アクリル酸エステルとしては、直鎖または分岐脂肪族アルコールのアクリル酸エステル及び対応するメタクリル酸エステル、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等が挙げられ、その含有量は60から95.8phrが望ましい。なお、phrとは（part hundred resin）の略で、アクリル重合体に対する重量百分率をあらわす。

【0020】

本発明に使用する環状エーテル基をもつエチレン性単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート（メタクリル酸グリシジル）、アリルグリシジリエーテル、オキセタンメタクリレート、アリルオキセタン、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。環状エーテル基をもつエチレン性単量体含有量は0.2から1.8phrであり、好ましくは0.6から1.2phrが望ましい。0.2phr以下であると粘着シートとなったときの凝集力、接着力が不足し、1.8phr以上となると合成時にカルボキシル基と反応しゲル化する場合がある。また粘着剤溶液の保存安定性も悪化し架橋系の制御が難しくなる。

【0021】

本発明における重合性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸が挙げられる。その含有量は4から8phrであり、5から7phrであることが好ましい。含有量が4phr以下であると粘着シートとなったときの凝集力、接着力が不足し、8phr以上となると合成時に環状エーテル基と反応しゲル化する場合がある。また粘着剤溶液の保存安定性も悪化し架橋系の制御が難しくなる。

【0022】

本発明における共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、ヒドロキシル基、メチロール基、アミノ基、アミド基、エチレンイミン基及びイソシアネート基等の官能基含有単量体があり、具体例として（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールアクリレート、ビニルイソシアネート等、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリレート、N-トリブチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルホルムアミド、等が挙げられ、その含有量

は0から5 p h r が望ましい。上記以外の共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、ビニルエステル、ビニルピリジン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソボロニル（メタ）アクリレート、ブタジエン、クロロプレン等も共重合に供することができ、その含有量は0から40 p h r が望ましい。

【0023】

本発明における粘着剤組成物の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、ヘキサン、シクロヘキサノン等を用いることができる。

【0024】

本発明のアクリル重合体の重量平均分子量は30万以上200万未満が望ましく、より好ましくは50万以上70万以下が適当である。分子量が低すぎれば粘着シートとなったときの凝集力、接着力が不足する。分子量が大きすぎると合成時にゲル化する場合がある。また必要以上に粘度が上昇するためハンドリング性も悪くなり、粘着剤溶液の保存安定性も悪化する。

【0025】

また、本発明における粘着剤組成物の固形分は15%以上70%未満が好ましく、25%以上40%未満がより好ましい。

【0026】

合成反応に用いる重合開始剤としては特に限定されないが、具体的には、アルキルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-メタンヒドロパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ラウロリルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクロルベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、ジ-イソブチルパーオキ

シジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾジイソブチレート、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッドのアンモニウム(アミン)塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルアミドオキシム)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンアミドオキシム)ジヒドロクロライドテトラヒドレート、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]-プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、等が挙げられる。

【0027】

初期接着力の向上または特定基材への接着力の向上を目的として、本発明の粘着剤組成物には粘着性付与剤を含有する事も出来る。例えば、ロジン樹脂、フェノール樹脂、ポリテルペン、アセチレン樹脂、石油系炭化水素樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、合成ゴム、天然ゴム等を粘着性付与剤として粘着剤組成中に含有しても良い。具体的には、スーパーエステルA-75(荒川化学社製)、スーパーエステルA-100(荒川化学社製)、スーパーエステルA-125(荒川化学社製)等のロジンエステル、ペンセルD125(荒川化学社製)、ペンセルD160(荒川化学社製)、リカタックPCJ(理化ファインテック社製)等の重合ロジンエステル、ニカノールHP-100(三菱ガス化学社製)、ニカノールHP-150(三菱ガス化学社製)、ニカノールH-80等のキシレン樹脂、YSポリスターT-115(ヤスハラケミカル社製)、マイテックG125(ヤスハラケミカル社製)等のテルペンフェノール樹脂、FTR-6120(三井石油化学社製)、FTR-6100(三井石油化学社製)等の石油樹脂、その他、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂、スチレン樹脂、エチレン/酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。

【0028】

ベンゾトリアゾール系化合物の例としては2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル

)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ・tertブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸のC7-9の枝分かれまたは直鎖のアルキルエステル(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名TINUVIN384-2)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノールが挙げられる。

【0029】

ヒドロキシフェニルトリアジン化合物としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの混合物、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソ-オクチルオキシフェニル)-s-トリアジンが挙げられる。

【0030】

アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物としてはチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、TINUVIN123が挙げられる。

【0031】

ポリフェノール系化合物としては、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルアミルハイドロキノン等が挙げられる。

【0032】アルキルフェノール系化合物としては、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0033】

また上記保存安定剤は一種類のみならず、定められた重量部内で混合して用いてもよい。また、アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物とベンゾトリアゾール系化合物またはヒドロキシフェニルトリアジン化合物を混合してもちいると、相乗的効果を示す場合がある。

【0034】

保存安定剤の量としては溶解度以内であればとくに限定されないが、粘着剤組成物全体に対して0.001から0.02倍量であり、より好ましくは0.0015から0.005倍量である。0.001倍量未満であれば添加の効果が小さく、0.02倍量以上添加すると、種類によっては粘着剤の着色が大きくなり、商品性を損なったり、かえって環状エーテル基とカルボキシル基の架橋反応を促進しゲル化してしまう場合がある。

【0 0 3 5】

粘着層自体に遮光性、濃度感を持たせたり、特定の色をつけるため、粘着剤に染料や顔料、充填剤を添加することもできる。

【0 0 3 6】

本発明における重合条件としては、特に限定されないが、例えば、攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた重合槽において、60から85℃程度で有機溶媒の沸点においての還流反応が挙げられる。まず反応単量体および溶剤、反応開始剤の一部を重合槽に仕込み、60から85℃程度に昇温する。還流状態となったら概温度を維持したまま攪拌をおこないながら、約1～3時間かけて残った単量体、および溶剤、反応開始剤を滴下又は分割添加して、その後同温度で1～4時間程度熟成する。最後に冷却分として残しておいた溶剤を加えてもよい。上記工程中、または工程後に粘着付与剤や保存安定剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0 0 3 7】

本発明の粘着剤シートは、剥離材上に粘着剤をコンマコーター、リバースコーター、スロットダイコーター等で塗工し、乾燥した後に粘着剤層の上に基材を積層しプレスする、転写塗工により得ることができる。かかる粘着剤シートにおける粘着剤の塗工量は乾燥重量で2～50 g/m²であることが好ましく、5～25 g/m²であることがより好ましい。

【0 0 3 8】

逆に、基材上に粘着剤をコンマコーター、リバースコーター、スロットダイコーター等で塗工し、乾燥した後に粘着剤層の上に剥離材を積層しプレスする、ダイレクト塗工によっても得ることができる。かかる粘着剤シートにおける粘着剤の塗工量は乾燥重量で2～50 g/m²であることが好ましく、5～25 g/m²で

あることがより好ましい。ダイレクト塗工の場合、粘着剤の基材への投錨性がよくなることから、反応の早い一液硬化型粘着剤には適していると言える。

【0 0 3 9】

本発明の粘着剤の塗工方式は限定されないが、例えば、コンマコーター、ダイコーター、スロットダイコーター、カーテンコーター、ロールコーター、リバーロールコーター、グラビアコーター等が挙げられる。

【0 0 4 0】

塗工速度は特に限定されないが、3m/分から1 0 0 0 m/分が好適、より好ましくは10m/分から 60 m/分が好適である。

【0 0 4 1】

【実施例】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。
分子量の測定はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いる。GPCは溶媒に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーである。分子量の決定はポリスチレン換算で行った。

【0 0 4 2】 粘度の測定はBL型粘度計において、ローター 4 番、60回転毎分の条件で行った。

【0 0 4 3】

本発明において、保持力の測定は以下の手順で行った。粘着シートを100×25mmに断裁し、その一方の端の25×25mmの面積の部分を23℃65%RH雰囲気下でステンレス板に貼り付け、2 k g のロールで一往復して圧着する。その試験片を40℃の雰囲気において20分放置後、1 k g の重りを吊り下げて、落下するまでの時間、あるいは一定時間後の貼り付け面のズレ（クリープ状態）を測定した。

【0 0 4 4】

【実施例1】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた重合槽において、アクリル酸2-エチルヘキシル180 g、アクリル酸ブチル57 g、アクリル酸メチル40 g、アクリル酸18 g、メタクリル酸グリシジル2.75g、アゾビスイソブチルニトリル0.45 g、酢酸エチル274 g からなる原料を、1/2に分け滴下ロートおよび反応釜に仕込ん

だ。系内を窒素ガスで飽和させて攪拌し、反応系を昇温し、リフラックスした後、滴下を開始した。滴下終了後、さらに攪拌しながら3時間熟成した後、酢酸エチルを加え冷却し、固形分が30重量%のアクリル重合体を含む溶液を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。

この粘着剤の粘度を測定したところ、2100mPa・sであり、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により重量平均分子量を測定したところ59万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0045】

【実施例2】

実施例1においてアクリル酸の量が22gである以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。

この粘着剤の粘度を測定したところ、2200mPa・sであり、GPCにより重量平均分子量を測定したところ60万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0046】

【実施例3】

実施例1においてメタクリル酸グリシジルの量が4.8gである以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。

この粘着剤の粘度を測定したところ、2300mPa・sであり、GPCにより重量平均分子量を測定したところ61万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で

粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0047】

【実施例4】

仕込み、反応は実施例1と同様にし、冷却に用いる酢酸エチルの量を変えて、固形分が35重量%のアクリル重合体を含む溶液を得た。ここに（メタ）アクリル酸共重合体溶液に対して0.002倍量の2-ヒドロキシフェニルトリアジン化合物（商品名TINUVIN400、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）をくわえ、常温で30分間攪拌し、本発明の粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。

本粘着剤の粘度を測定したところ、3000mPa・sであり、GPCにより重量平均分子量を測定したところ59万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0048】

【実施例5】

実施例4において、2-ヒドロキシフェニルトリアジン化合物が2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール化合物（商品名Tinuvin384-2、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）に変わった以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。この組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0049】

【実施例6】

実施例4において、2-ヒドロキシフェニルトリアジン化合物がアミノエーテル系ヒンダードアミン化合物（商品名Tinuvin123、チバ・スペシャリティ・ケミカ

ルズ株式会社製) に変わった以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。この組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0 0 5 0】

【実施例7】

実施例4において、2-ヒドロキシフェニルトリアジン化合物がポリフェノール系化合物 (2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン) に変わった以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。この組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0 0 5 1】

【実施例8】

実施例1において、メタクリル酸グリシジルの代わりに、オキセタンメタクリレートを用いた以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。この組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0 0 5 2】

【実施例9】

実施例1において、メタクリル酸グリシジルの代わりに、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを用いた以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存し、粘度を測定したところ、保存前と比べ、粘度の変化は見られなかった。この組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用い

て保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0053】

【比較例1】

実施例1においてメタクリル酸グリシジルの量が6 gである以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存したところ増粘した。本粘着剤の粘度を測定したところ、2400mPa・sであり、GPCにより重量平均分子量を測定したところ63万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0054】

【比較例2】

実施例1においてアクリル酸の量が28 gである以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存したところ増粘した。本粘着剤の粘度を測定したところ、2400mPa・sであり、GPCにより重量平均分子量を測定したところ63万であった。

この粘着剤組成物をポリエステル基材に塗工し、110℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。このシートを用いて保持力の試験を行ったところ、70000秒後にて重りは落下しなかった。

【0055】

【比較例3】

実施例2において、2-ヒドロキシフェニルトリアジン化合物がヒンダードアミン化合物（商品名Tinuvin292、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）に変わった以外は同様にして粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を50℃で2週間保存したところゲル化した。

【0056】

【比較例4】

実施例1に同様にして粘着剤組成物を得た。この組成物をポリエステル基材に塗工し、80℃で乾燥させ、剥離紙で粘着面をラミネートし粘着シートを得た。この

シートを用いて保持力の試験を行ったところ、50000秒後にて重りは落下した。

【0057】

【比較例5】

得られた粘着剤組成物の分子量が20万であった以外は実施例1と同様にして実験を行った。本比較例の粘着剤で粘着シートを作成し、保持力の試験を行ったところ、20000秒後にて落下した。

実施例、比較例の結果は表1にまとめて記載した。

【0058】

【表1】

	経時粘度	保持力	分子量
実施例1	○	○	59万
実施例2	○	○	60万
実施例3	○	○	61万
実施例4	○	○	59万
実施例5	○	○	59万
実施例6	○	○	59万
実施例7	○	○	59万
実施例8	○	○	59万
実施例9	○	○	59万
比較例1	×	○	63万
比較例2	×	○	63万
比較例3	×	○	59万
比較例4	○	×	59万
比較例5	○	×	20万

【0059】

経時粘度評価

○：50℃2週間保存試験における増粘が10%未満 ×：50℃2週間保存試験における増粘が10%以上

保持力評価

○：保持力試験において70000秒落下せず。 ×：保持力試験において70000秒以内に落下。

【0060】

【発明の効果】本発明は環状エーテル基とカルボキシル基を持つ一液型粘着剤において、環状エーテル基とカルボキシル基の量、添加剤としてベンゾトリアゾール系化合物、アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、ポリフェノール系化合物、アルキルフェノール系化合物を用いることとその量、粘着剤の固形分、分子量を調整することによって、粘着剤の保存安定性と得られた粘着シートの凝集力といった相反する特性を両立させた。

【書類名】 要約書

【課題】 一液硬化型粘着剤の保存安定性を、それが塗工されてなる粘着シートの凝集力を維持したまま改善し、保存安定性と物性を両立させた、ハンドリング性に優れた一液硬化型粘着剤を提供する。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が1から14である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、環状エーテル基をもつエチレン性単量体0.2から1.8phr、重合性不飽和カルボン酸4から8p h r、および上記以外の共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合させてなる重量平均分子量30万以上のアクリル重合体からなることを特徴とする粘着剤組成物であって、ベンゾトリアゾール系化合物、アミノエーテル系ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、ポリフェノール系化合物またはアルキルフェノール系化合物を含んでもよい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 1 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 1 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号

氏 名

東洋インキ製造株式会社